

308383

... OR JP 630081177 OR AN=63JP-008117  
 ?s pn=(jp 62072692 or jp 87072692) or an=87jp-072692  
     1 PN=JP 62072692  
     0 PN=JP 87072692  
     0 AN=87JP-072692  
     1 PN=(JP 62072692 OR JP 87072692) OR AN=87JP-072692  
 S22  
 ?t 22/7

7

22/7/1  
 DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
 (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007087572  
 WPI Acc No: 87-087569/198713  
 Prodn. of zinc alkylene-bis-dithiocarbamate ammonia complexes - from zinc  
 oxide, alkylene-diamine, carbon disulphide and ammonia  
 Patent Assignee: AKZO GMBH (ALKU )  
 Inventor: BERGFELD M; EISENHUTH L  
 Number of Countries: 011 Number of Patents: 009  
 Patent Family:  

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3534245	A	19870326	DE 3534245	A	19850926		198713 B
JP 62072692	A	19870403	JP 86225068	A	19860925		198719

EP 223001	A	19870527	EP 86112463	A	19860909		198721
BR 8604624	A	19870526					198727
CA 1252113	A	19890404					198918
ES 2001437	A	19880516	ES 862139	A	19860925		198921
US 4831171	A	19890516	US 86911365	A	19860925		198923
EP 223001	B	19900829					199035
DE 3673762	G	19901004					199041

Priority Applications (No Type Date): DE 3534245 A 19850926  
 Cited Patents: A3...8810; DE 1041031; No-SR.Pub  
 Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 3534245	A		5			
EP 223001	A	G				
Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL						
US 4831171	A		6			
EP 223001	B					
Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL						

Abstract (Basic): DE 3534245 A  
 Prodn. of NH3 complexes (I) of Zn alkylene- bis-dithiocarbamates is  
 effected by reacting ZnO with an aq. mixt. contg. an alkylendiamine,  
 CS2 and NH3 in a molar ratio of 1:2:less than 2.  
 Pref. the diamine:CS2:NH3 molar ratio is 1:2:(0.6-1.5). The  
 diamine is a 2-6C 1,2-diamine esp. ethylenediamine or propylenediamine.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-72692

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)4月3日  
 C 07 F 3/06 7457-4H  
 C 07 C 155/06 7419-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体の製法  
 ⑯ 特 願 昭61-225068  
 ⑰ 出 願 昭61(1986)9月25日  
 優先権主張 ⑱ 1985年9月26日 ⑲ 西ドイツ (DE) ⑳ P3534245.5  
 ⑳ 発 明 者 マンフレート・ベルク ドイツ連邦共和国エルレンバツハーメーヒエンハルト・ア  
 フェルト ウグストーフエフアーシユトラーセ 6  
 ㉑ 発 明 者 ルートヴィヒ・アイゼン フート ドイツ連邦共和国オーベルンブルク・ラウターホーフシユ  
 トラーセ 44  
 ㉒ 出 願 人 アクゾ・エヌ・ヴェー オランダ国アルンヘム・ヴェルパーヴェーク 76  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

- 1 発明の名称  
 ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体の製法
- 2 特許請求の範囲
1. 二酸化炭素、アンモニア、アルキレン-ジアミン及び硫化亜鉛から出発するビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体を製造する方法において、アルキレンジアミン、二酸化炭素及びアンモニアから成るモル比 1 : 2 : < 2 の水性混合物を硫化亜鉛と反応させることを特徴とする、ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体の製法。
  2. アルキレン-ジアミン 1 モル当り又は二酸化炭素 2 モル当りアンモニア 0.6 ~ 1.5 モルを使用する、特許請求の範囲第 1 項記載の方法。
  3. アルキレン-ジアミンが 1 級アミノ基を有する炭素原子数 2 ~ 6 の脂肪族 1, 2 - ジアミンである、特許請求の範囲第 1 項又は第 2

項記載の方法。

4. アルキレンジアミンがエチレンジアミンである、特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の方法。
  5. アルキレンジアミンがプロピレンジアミンである、特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の方法。
- 3 発明の詳細な説明
- 産業上の利用分野
- 本発明は二酸化炭素、アンモニア、アルキレン-ジアミン及び硫化亜鉛から出発するアルキレン-ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体を製造する方法に関する。
- 従来の技術
- この種の生成物は殺菌剤として公知であり、特にエチレン-ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛はジネブ (Zineb) とも呼ばれている。西ドイツ国特許第 1 2 2 6 3 6 1 号明細 によればこれは次のようにして製造することができる：
- a) ジネブ・2 NH<sub>3</sub> - 錯体から酸性化によつて、

b) ジネブ水性懸濁液から、アンモニア水溶液と長時間攪拌することによつて、

c) エチレン-ビス-ジチオカルバミド酸の水溶性塩から、亜鉛塩1モル当りアンモニア1モルの存在で水溶性亜鉛塩と反応させることによつて、

オーストリア国特許第195440号明細書から製造法として更に次のものが公知である：

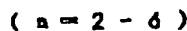
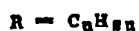
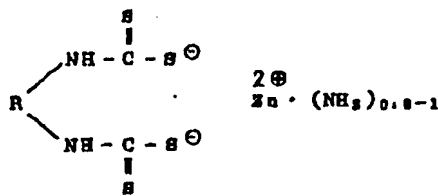
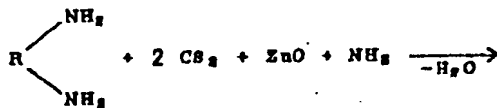
d) エチレン-ビス-ジチオカルバミン酸アンモニウムの水溶液を酸化亜鉛と反応させること、

e) 酸化亜鉛を、ジチオカルバミン酸アンモニウムの形成に必要な出発物質の必要量と反応させること。

上記明細書にはエチレン-ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛が記載されているのみで、そのアンモニア錯体は問題とされていない。アンモニア錯体が生じるか否かまた生じるにしてもいかなる種類のものが生じるのかはその実施例からも明らかではない。従つて亜鉛1原子当りNH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub> 2モルの量で使用することは必要でない。

反応は例えば次式によつて暗示することができる：



この一般的な製造法はその容易性によつて特許づけられ、次のように記載することができる：

反応容器内でアルキレンジアミン及びアンモニアの水溶液に強く攪拌しながら二硫化炭素を加え、その際温度を30℃以下に保つ。これ

1分子を有するアンモニア錯体を得ることが意図されているか否かも不明である。

発明が解決しようとする問題点

本発明の課題は、ジチオカルバミン酸亜鉛1モル当りNH<sub>3</sub>約1モルを有するアルキレン-ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体を製造する方法を開発することであり、この場合生成物は出来るだけ高い純度でまた簡単かつ経済的に有利な方法で製造されるべきである。問題点を解決するための手段

この課題の本発明による解決手段は、特許請求の範囲の欄から明らかである。本発明は実際、アルキレンジアミン、二硫化炭素及びアンモニアを1:2:<2のモル比で水中で混合し、この溶液に酸化亜鉛を加えることによつて特許づけられる。更にオーストリア国特許第1954440号明細書に開示されているようにアンモニアを、アルキレン-ビス-ジチオカルバミン酸アンモニウムの形成に必要な、CS<sub>2</sub> 2モル又はアルキレンジアミン1モル当り

に酸化亜鉛を加え、更に攪拌する。その際反応温度は30~60℃の範囲内であつてよい。反応温度及び攪拌の烈しさに応じて反応時間は1~6時間である。反応生成物を濾別し、場合によつては水で洗浄し、乾燥する。

有利にはアルキレンジアミン1モル当り二硫化炭素2モル並びにアンモニア0.6~1.5モルを加える。酸化亜鉛は有利には化学量論的量で加えるが、これより少ない量を使用することもできる。これに対し過剰量で使用した酸化亜鉛は生成物中に(不純物として)生じる。こうして得られるジチオカルバミン酸亜鉛生成物のアンモニア含有量は使用したアンモニアの量に關係する；すなわち一般にアンモニア含有量はジチオカルバミン酸亜鉛1モル当り約0.8~1モルである。

得られる生成物をIR-測定、元素分析、"CIPAC Handbook" 1970年第1巻、第706頁からの方法によるCS<sub>2</sub>-測定及びNH<sub>3</sub>-測定(苛性ソーダ液で遊離されるアンモニア

の定量分析測定)により特定する。この方法により97%までの収率並びに97%までの生成物純度が達成された。

次の実施態様は優れたものである：

ジアミンとして炭素原子数2~6の脂肪族ジアミンを使用することができる。有利には脂肪族1,2-ジアミン、特にエチレンジアミン又はプロピレンジアミンを使用する。

反応は水性媒体中で烈しく攪拌しながら実施した場合に有利である。界面活性剤が存在することも有利である。

この方法によつては市販の酸化亜鉛もその都度前処理することなく使用することができた。予想し得るとおり、出来るだけ微細な粒状の酸化亜鉛(粒径<0.1 $\mu$ m)を使用することが有利である。

本発明によれば二酸化炭素及びアンモニアを2:1のモル比で使用することによつてアルキレン-ビス-ジチオカルバミン酸亜鉛のアンモニア錯体を簡便かつ経済的な方法で得ること

ができることは予断できなかった。この場合ジチオカルバミン酸アンモニウムを形成するのに必要な量の出発物質は必要でない。アンモニア含有量は僅少であるにもかかわらず、一層高い収率及び一層良好な生成物品質を得ることができる。更にエチレン-ビス-ジチオカルバミン酸アンモニウム中間工程の前記の費用の嵩む合成は省かれる。

更に本発明方法は、母液を循環して導くことができ、これにより材料の顕著な節約並びに排水負荷の著しい減少が達成されるという利点を有する。

得られる生成物は直接殺菌剤として使用することができる。生成物を他の化合物、例えばエチレン-ビス-ジチオカルバミン酸マンガムとブレンドすることも可能である。得られる生成物はホルムアルデヒドで網状化することもできる。

#### 実施例

次に実施例により本発明を詳述する：

#### 例 1

ガラス製反応容器内で水200g中のエチレンジアミン0.5モル及びアンモニア0.5モル、並びに数滴のセルドックスNOP9(Bardox NOP9:ノニルフェニルポリエチレングリコール:Chemische Fabrik Servo b.v.社製、Delden/NL在)からなる溶液に、二酸化炭素1モルを烈しく攪拌しながら加え、その反応温度は30℃以下に保つた。15分間攪拌した後酸化亜鉛0.5モルを加え、40℃で2.5時間後攪拌した。生じた白色の沈殿を濾別し、水で洗浄し、50℃で乾燥した。こうして生成物135.4gが得られ、これは赤外線分析(第1図)によれば、西ドイツ国特許第1226361号明細書に記載されているエチレン-ビス-(ジチオカルバミン酸)亜鉛(ジネア)のアンモニア錯体と同一である。ジネア $\cdot$ NH<sub>3</sub>の収率は理論値の92.6%であり、生成物の純度は96.1%である(CB<sub>2</sub>-分析で測定)。

分析	実験値(%)	計算値(%)
C	16.6	16.4
H	3.1	3.1
N	14.0	14.4
CB <sub>2</sub>	50.0	52.0
NH <sub>3</sub>	5.0	5.8

母液はなお少量の未反応出発物質、二酸化炭素、エチレンジアミン、及びアンモニアを含み、従つて新たに使用することができる。

#### 例2(比較例)：

本例ではオーストリア国特許第195440号明細書の実施例4に記載されているようにして処理する。

ガラスフラスコ内にEnO(純度>99%)40.7gを入れ、リグソンスルホン酸性苛性ソーダ0.3gを含む水250mlを加える。これを15分間におろつて懸濁させる。その後急速に二酸化炭素82gを入れる。数分間攪拌し、次いでエチレンジアミン39g及び水性アンモニア(25重量%)68gからなる混合物を1時

間におたつて連続的に攪拌しながら滴下する。温度は水浴中で30~35℃に保つ。双方の塩基の添加終了後更に3時間反応させる。生成物を過濾し、水で洗浄し、50℃で乾燥する。

収量：144.6g。IR-スペクトル(第2図)はジネブもまたジネブ・NH<sub>2</sub>も存在しないことを示す。分析値もまた、ジネブ・NH<sub>2</sub>の計算値から著しく逸脱している。物質の構造は解明されなかつた。

分析:	実測値(%)
C	18.0
H	3.8
N	15.5
CB <sub>x</sub>	43.2
NH <sub>2</sub>	5.1

従つてこの方法は所望のジネブ・NH<sub>2</sub>-生成物を生じない。

## 例 3

例1に記載したようにして、水680g中のエチレンジアミン2モル、二酸化炭素4モル、

の実施例1と同様にして、第2の反応容器内で酸化亜鉛2モルを10分間におたつて水540gに懸濁させる。この懸濁液に真塩で先に製造したメチレン-ビス-(ジチオカルバミン酸)アンモニウム溶液を加え、1時間後攪拌する。温度は28~30℃に保つ。こうして、生成物479.5gが得られ、これはそのIR-分析でジネブ・NH<sub>2</sub>-錯体に相当する(収率:理論量の80.1%、ジネブ・NH<sub>2</sub>含有率:90.2%)。

## 例5~7

例1に記載したようにして処理するが、使用したアンモニア量が異なる。アンモニア量並びに得られた結果は次表に示す:

例	NH <sub>3</sub> (モル)	生成物 (g)	ジネブ・NH <sub>2</sub> - 含有量(%)	NH <sub>2</sub> 含有量(%)
5	0.75	141	95.8	5.4
6	0.4	134	95.5	4.6
7	0.3	126	94.4	3.7

アンモニア2モルを酸化亜鉛2モルと反応させる。酸化亜鉛の添加後更に30℃で1時間及び40℃で1時間攪拌する。その際ジネブ・NH<sub>2</sub>-生成物が収量554.7g(理論量の94.8%に相当)で得られる:ジネブ・NH<sub>2</sub>の含有量は93.4%である。

## 例4(比較例)

本例ではまずメチレン-ビス-(ジチオカルバミン酸)アンモニウムを作り、これをオーストリア国特許第195440号明細書(実施例1)に相応してZnOと反応させる。

メチレン-ビス-(ジチオカルバミン酸)アンモニウムの製造は米国特許第2844623号明細書に記載された方法で行なつた。アンモニア4モル及びエチレンジアミン2モルを、セルドックスNOF9数滴を有する水410gに入れ、1時間におたつて攪拌下に二酸化炭素4モルを滴加する(温度:30~35℃)。引続き35~38℃で更に1時間攪拌する。

オーストリア国特許第195440号明細書

## 例 8

プロピレンジアミン1モル及びアンモニア1.5モルを水250gに入れる。これに20~30℃で二酸化炭素2モルを加え、30分間激烈に混合した後酸化亜鉛1モルを加える。引続き35℃で3時間後攪拌し、黄灰色の沈殿を吸引濾別し、洗浄し、乾燥する。こうして生成物288.3gが得られ、これはその分析の結果プロピレンジアミン-ビス-(ジチオカルバミン酸)亜鉛のアンモニア錯体に相応する(CB<sub>x</sub>-分析によれば含有率:93.1%)。

分析:	実測値(%)	計算値(%)
C	19.1	19.6
H	3.7	3.6
N	13.9	13.7
CB <sub>x</sub>	46.1	49.6
NH <sub>2</sub>	4.8	5.5

## 4 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた生成物(ジネブ

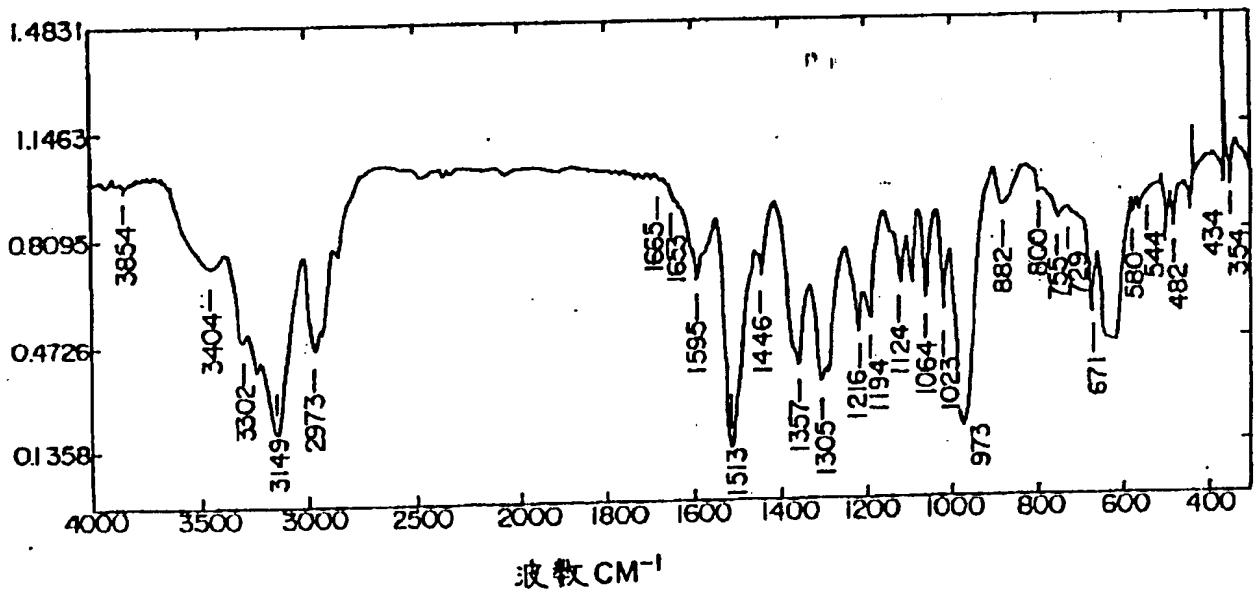
NH<sub>3</sub>)のIR-スペクトルを示す図、第2図は比較例2で得られた生成物(オーストリア国特許第195440号明細書)のIR-スペクトルを示す図である。

代理人 弁護士 矢野敏雄



第1図

FLS-IRSPEC



第2図  
FLS-IRSPEC

